

532,416

10/532416

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В ОТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОР О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро(43) Дата международной публикации:
6 мая 2004 (06.05.2004)

РСТ

(10) Номер международной публикации:
WO 2004/037957 A1(51) Международная патентная классификация ⁷:
C10M 159/18, 177/00

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU2003/000440

(22) Дата международной подачи:
16 октября 2003 (16.10.2003)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
2002128364 23 октября 2002 (23.10.2002) RU(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме
(US): ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА РАН им. А. В. ТОПЧИЕВА (ИНХС
РАН) [RU/-]; 119991 Москва, ГСП-1, Ленинский
пр-т, д. 29 (RU) [INSTITUT NEFTEKHIMICHES-
KOGO SINTEZA RAN IM. A. V. TOPCHIEVA
(INKhS RAN), Moscow (RU)].

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): БАКУ-
НИН Виктор Николаевич [RU/RU]; 143900
Московская обл., Балашиха, ул. Орджоникидзе, д.
21, кв. 183 (RU) [BAKUNIN, Viktor Nikolaevich,
Balashikha (RU)]; КУЗЬМИНА Галина Николае-
вна [RU/RU]; 143952 Московская обл., Реутов-1,
ЦОВБ, д. 6, кв. 13 (RU) [KUZ'MINA, Galina
Nikolaevna, Reutov-1 (RU)]; ПАРЕНАГО Олег
Павлович [RU/RU]; 117330 Москва, ул. Дружбы,
д. 10, кв. 305 (RU) [PARENAGO, Oleg Pavlovich,
Moscow (RU)].(74) Общий представитель: ИНСТИТУТ НЕФТЕХИ-
МИЧЕСКОГО СИНТЕЗА РАН им. А. В.
ТОПЧИЕВА (ИНХС РАН) [RU/-]; 119991
Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 29 (RU)
[INSTITUT NEFTEKHIMICHESKOGO SINTE-
ZA RAN IM. A. V. TOPCHIEVA (INKhS RAN),
Moscow (RU)].(81) Указанные государства (национально): AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,
CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW.(84) Указанные государства (регионально): ARIPO па-
тент (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована

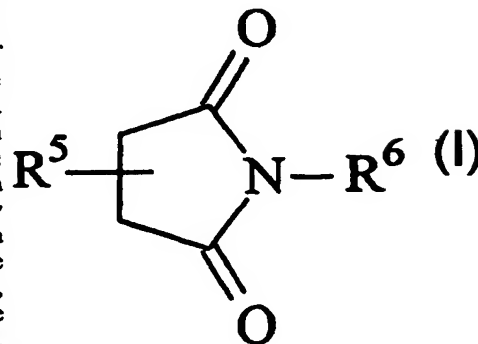
С отчётом о международном поиске.

До истечения срока для изменения формулы
изобретения и с повторной публикацией в случае
получения измененийВ отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-
летеня РСТ.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LUBRICANT ADDITIVE (VARIANTS)

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ (ВАРИАНТЫ)

(57) Abstract: The invention relates to petroleum chemistry, more specifically to sulfur-containing molybdenum compounds and to the use thereof in the form of lubricant additives which decrease friction coefficient. In the first variant, molybdenum trisulfide nanoparticles and the derivatives thereof are produced from thio-molybdenum acid salts of the general formula $M_2MoS_{4-x}O_x$, wherein $M=NH_4, Na$, $x=0-3$ in the presence of two modifiers, one of them being embodied in the form of tetra-alkyl-ammonium salts or a mixture of salt of the general formula $R^1R^2R^3R^4NX$, wherein $R^1R^2R^3$ and R^4 equal or different are selected from a group containing C_1-C_{16} alkyl, $X=Cl, Br$, the second modifier being embodied in the form of a succinimide of the general formula Formula wherein R^5 = straight or branched-chain alkyl or oligoalkylene whose molar mass ranges from 140 to about 1000, R^6 is selected from a group comprising $H, -C(=O)NH_2, -(CH_2CH_2NH)_nCH_3$, $n=1-4$. The process is carried out by means of a thermal treatment which is homogenised in the polar solvent of the mixture of a thio-molybdenum acid salt and the first or second modifier, cooling the thus produced mixture and a subsequently adding the second or the first modifier, respectively. In the second variant, the inventive method consists in producing molybdenum trisulfide nanoparticles and the derivatives thereof from molybdenum acid salts of the formula M_2MoO_4 , wherein $M=NH_4, Na$, and a sulphur donator embodied in the form of an inorganic sulphide or a polysulfide of the general formula M'_2S_n , wherein $M'=M=NH_4, Na$, $n=1-4$, or a thiocarbamide, afterwards, the first variant being used.



[Продолжение на след. странице]

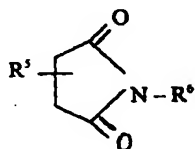


WO 2004/037957 A1



(57) Реферат: Изобретение относится к области нефтехимии, более конкретно к серосодержащим соединениям молибдена и их использованию в качестве присадок к смазочным материалам, понижающих коэффициент трения.

Согласно первому варианту наночастицы трисульфида молибдена и его производных получают из солей тиомолибденовой кислоты общей формулы $M_2MoS_4 \cdot xO_x$, где $M = NH_4$, Na, $x = 0-3$ в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы $R^1R^2R^3R^4NX$, где R^1, R^2, R^3 и R^4 , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей C_1-C_{16} алкил, $X = Cl, Br$, а в качестве второго – производные сукцинимиды общей формулы



где R^5 = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000, R^6 выбирают из группы, включающей H, $-C(=O)NH_2$, $-(CH_2CH_2NH)_pCH_3$, $p=1-4$, причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли тиомолибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора, соответственно.

Второй вариант осуществления способа предусматривает получение наночастиц трисульфида молибдена и его производных из солей молибденовой кислоты формулы M_2MoO_4 , где $M = NH_4$, Na и донора серы, в качестве которого используют неорганический сульфид или полисульфид общей формулы M'_2S_n , где $M' = NH_4$, Na, $n = 1-4$, или тиомочевину, далее аналогично первому варианту.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ (ВАРИАНТЫ)

Область техники

Изобретение относится к области нефтехимии, более конкретно к серосодержащим соединениям молибдена и их использованию в качестве присадок к смазочным материалам, понижающих коэффициент трения.

Предшествующий уровень техники

Хорошо известно, что для экономии расхода топлива и для уменьшения износа деталей машин при трении в смазочные масла вводят антифрикционные присадки (модификаторы трения). Известно также, что в качестве модификаторов трения используют маслорастворимые комплексные соединения молибдена, включающие в качестве лигандов атомы серы, азота или фосфора.

Так, например, в патенте США [1] описан способ получения присадки к смазочному маслу на основе тиомолибдата тетраалкил(алкенил)аммония, улучшающей антифрикционные свойства масла. К недостаткам предложенного способа относится использование в составе одного из исходных компонентов, а именно в тетраалкиламмоний галогенидах, в качестве углеводородных радикалов достаточно труднодоступных и дорогих алкильных и алкенильных групп растительных масел и жиров, например, какао или соевого масла.

Известен способ [2], в котором присадки к смазочным маслам получают реакцией серосодержащего органического соединения, имеющего подвижный атом водорода, с пентахлоридом молибдена. Выделенный в результате реакции продукт содержал 3% молибдена и около 1% хлора, что является нежелательным по экологическим причинам и из-за возможной коррозионной активности продукта.

Молибденсодержащую присадку к маслам, проявляющую антифрикционные и антиокислительные свойства, получают, как описано в патенте США [3], в три стадии, где на первой стадии проводят реакцию триглицерида растительного масла с азотсодержащим соединением, на второй – взаимодействие продукта с соединением молибдена и на третьей – реакцию полученного продукта с серой или с серосодержащим соединением. К недостаткам способа следует отнести достаточно сложный путь синтеза (многостадийность, наличие инертной атмосферы, жестко ограниченные температурные интервалы).

Известны способы [4,5], где присадки к маслам получают на основе дитиокарбаминовых комплексов молибдена. Эти присадки обладают полифункциональными (в том числе антифрикционными) свойствами, но их синтез весьма сложен и включает использование токсичных реагентов, например, сероуглерода.

Известен способ, согласно которому присадку к маслам получают на основе смеси модификатора трения (азот- или кислородсодержащее органическое соединение) с трехядерным серосодержащим комплексом молибдена, включающим в качестве лигандов дитиокарбаминовые группы [6]. К недостаткам способа относится сложный состав присадки и многостадийный синтез молибденорганического соединения.

Наиболее близким аналогом заявляемого изобретения является способ [7], в котором антифрикционную присадку получают в виде химически модифицированных наночастиц трисульфида молибдена. В этом способе наночастицы трисульфида молибдена получают путем формирования обращенных микроэмульсий типа "вода в масле", стабилизированных поверхностно-активными веществами, и содержащих водорастворимые соли молибденовой кислоты в водной фазе, переводом их в соли тиомолибденовой кислоты реакцией с сероводородом и последующим выделением наночастиц MoS_3 , предварительно обработанных модифицирующими соединениями. В результате получают стабильные в углеводородных средах, в том числе в маслах, наночастицы трисульфида молибдена, проявляющие высокую эффективность в качестве антифрикционных присадок. К недостаткам этого способа следует отнести низкую технологичность синтеза присадки, связанную с проведением процесса в сильно разбавленных органических растворах, и с использованием в качестве реагента сероводорода.

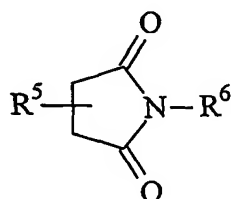
Задачей предполагаемого изобретения является разработка удобного и технологичного способа получения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наночастиц трисульфида молибдена и его производных.

Раскрытие изобретения

Для решения поставленной задачи предложен настоящий способ получения присадки к смазочным материалам, предусматривающий два варианта его осуществления.

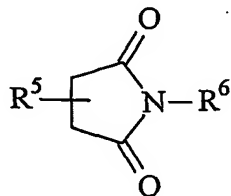
Согласно первому варианту в способе получения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наноразмерных частиц

трисульфида молибдена и его производных наночастицы трисульфида молибдена и его производных получают из солей тиомолибденовой кислоты общей формулы $M_2MoS_4 \cdot xO_x$, где $M = NH_4, Na$, $x = 0-3$ в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы $R^1R^2R^3R^4NX$, где R^1, R^2, R^3 и R^4 , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей C_1-C_{16} алкил, $X = Cl, Br$, а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где R^5 = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000, R^6 выбирают из группы, включающей $H, -C(=O)NH_2, -(CH_2CH_2NH)_nCH_3$, $n = 1-4$, причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли тиомолибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора соответственно.

Второй вариант осуществления способа по изобретению заключается в том, что наночастицы трисульфида молибдена и его производных получают из солей молибденовой кислоты формулы M_2MoO_4 , где $M = NH_4, Na$ и донора серы, в качестве которого используют неорганический сульфид или полисульфид общей формулы M'_2S_n , где $M' = NH_4, Na$, $n = 1-4$, или тиомочевину, в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы $R^1R^2R^3R^4NX$, где R^1, R^2, R^3 и R^4 , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей C_1-C_{16} алкил, $X = Cl, Br$, а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где R^5 = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000, R^6 выбирают из группы, включающей H, $-C(=O)NH_2$, $-(CH_2CH_2NH)_nCH_3$, $n = 1-4$, причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли молибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора соответственно.

В предложенном способе, согласно любому варианту реализации, термическую обработку ведут при температуре 150-220°C в течение 1-2 часов, а в качестве растворителя используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-бутанол, ацетон или бензол.

Тетраалкиламмонийную соль выбирают из группы, включающей трикаприлметиламмоний хлорид (Аликват® 336), метилтриалкил(C_8-C_{10})аммоний хлорид (Адоген® 464), цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

Продукт, полученный по любому варианту осуществления способа, фильтруют с целью отделения твердых примесей и удаляют остатки летучих органических растворителей в вакууме. Весь процесс получения можно проводить в одном сосуде без промежуточных стадий выделения и/или очистки, без вовлечения больших количеств органических растворителей.

Полученный продукт представляет собой вязкую жидкость темно-коричневого цвета, легко смешивающуюся с углеводородами и нефтяными маслами с образованием прозрачных растворов или композиций, имеющих окраску от красно-коричневой до коричневой. Содержание молибдена в продукте составляет обычно от 0,5 до 2,0% вес. Растворы полученного продукта представляют собой стабильные дисперсии поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена, что подтверждено данными электронной спектроскопии в УФ и видимой области (Фиг.1) и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) (Фиг.2). Метод SAXS позволяет определить размеры неорганического ядра наночастиц, которые находятся в пределах от 1 до 6 нм и, в отличие от поверхностно-модифицированных наночастиц описанных в [7], характеризуются монодисперсным распределением по размерам. Последнее обстоятельство позволяет предполагать более высокую степень воспроизводимости синтеза.

Нижеследующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение, но никоим образом не ограничивают его область.

Пример 1.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г метилтриалкил(C₈-C₁₀)аммоний хлорида (Адоген® 464) и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 30% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют через фильтр «синяя лента», растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,22%. В УФ-спектре полученного продукта отсутствуют полосы поглощения, соответствующие тетратиомолибдату аммония.

Пример 2.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г трикаприлметиламмоний хлорида (Аликват® 336) и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 29% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют как в п.1, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,25%.

Пример 3.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 3,0 г цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и 10 мл смеси метанол-хлороформ 1:1, подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 55% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,36%.

Пример 4.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетратиомолибдата аммония, 1,5 г ЦТАБ и 1,5 г Адоген® и 10 мл смеси метанол-хлороформ 1:1 подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 42% суммарной первоначальной массы компонентов. К остатку

продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,38%.

Пример 5.

5 Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетрагидромолибдата аммония, 3,0 г Адоген® и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 180°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 29% первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в
10 вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,19%.

Пример 6.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетрагидромолибдата аммония, 3,0 г Адоген® и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 210°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 27,5% первоначальной
15 массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,25%.

Пример 7.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,24 г
20 тетрагидромолибдата аммония, 3,0 г Адоген® и 5 мл ацетона подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 26,2% первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 2,92%.

25 Пример 8.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,12 г тетрагидромолибдата аммония, 3,0 г Адоген® и 5 мл метанола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 28,2% первоначальной массы компонентов. К остатку продукта добавляют 4,2 г алкенилсукцинимидного
30 производного карбамида и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой,

фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,22%.

Пример 9.

5 Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,24 г тетрадиолибдата аммония, 3,0 г Адоген® и 5 мл метанола, подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч, остаток продукта составляет 30,1% первоначальной суммарной массы компонентов. К остатку добавляют 4,2 г N-алкиленаминного производного алкенилсукцинимиды и 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Содержание молибдена в
10 продукте составляет 1,19%.

Пример 10.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют этанол.

Пример 11.

15 Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют пропанол.

Пример 12.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо пропанола используют изопропанол.

20 Пример 13.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют н-бутанол.

Пример 14.

25 Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют изобутанол.

Пример 15.

Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что вместо метанола используют втор-бутанол.

Пример 16.

30 Способ получения по примеру 9, отличающийся тем, что вместо тетрадиолибдата аммония используют тритиолибдат аммония.

Пример 17.

Способ получения по примеру 9, отличающийся тем, что вместо тетратиомолибдата аммония используют дитиомолибдат аммония.

Пример 18.

- 5 Способ получения по примеру 9, отличающийся тем, что вместо тетратиомолибдата аммония используют моностиомолибдат аммония.

Пример 19.

- 10 Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,0095 г молибдата аммония и 0,0113 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 0,0360 г Адоген® в 1 мл бензола, подвергают термической обработке при 200°C в течение 30 мин. Остаток продукта после термообработки составляет 48% суммарной массы исходных компонентов. К остатку добавляют 0,0420 г алкенилсукцинимиды, 1 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют через фильтр «синяя лента», затем удаляют растворитель в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,35%.

15 Пример 20.

- 20 Способ получения по примеру 1, отличающийся тем, что сначала гомогенизируют 0,12 г тетратиомолибдата аммония и 4,2 г алкенилсукцинимиды, подвергают смесь термической обработке при 180-200°C в течение 1 часа, затем к остатку добавляют 3,0 г Адогена®, гомогенизируют и подвергают термической обработке при 180-200°C в течение 1 часа. Остаток растворяют в хлороформе, фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. В результате получают продукт с содержанием молибдена 0,66%.

Пример 21.

- 25 Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,0102 г молибдата аммония, 0,0320 г Адогена® и 0,0101 г тиомочевины и 5 мл бензола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч. Остаток продукта после термообработки составляет 43,0% суммарной массы исходных компонентов. К остатку добавляют 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют и затем упаривают растворитель в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет
- 30 2,35%.

Пример 22.

Гомогенную смесь, полученную перемешиванием при 60°C 0,0101 г молибдата аммония, 0,0315 г Адоген®, 0,0145 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 5 мл бензола подвергают термической обработке при 200°C в течение 2 ч. Остаток продукта после термической обработки составляет 39,0% суммарной массы исходных компонентов. К остатку добавляют 5 мл хлороформа, перемешивают магнитной мешалкой, фильтруют и затем упаривают растворитель в вакууме. Содержание молибдена в продукте составляет 1,31%.

Все результаты сведены в таблицу 1.

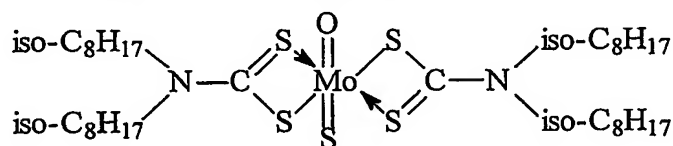
Ниже приведены характеристики образцов антифрикционных присадок на основе поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена, полученных в примерах 1-22.

| Образец № | Выход, % вес | Концентрация молибдена, % вес. | Соотношение Мо:S, моль/моль | Средний размер частиц, Å |
|-----------|--------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| O-1 | 26,1 | 1,34 | 1:2,5 | 27,3 |
| O-2 | 31,3 | 1,25 | 1:2,7 | 32,4 |
| O-3 | 20,3 | 1,36 | 1:3,1 | 28,1 |
| O-4 | 22,0 | 1,38 | 1:2,8 | 28,4 |
| O-5 | 22,4 | 1,19 | 1:2,9 | 26,7 |
| O-6 | 27,5 | 1,25 | 1:2,7 | 33,3 |
| O-7 | 33,8 | 2,92 | 1:2,9 | 30,5 |
| O-8 | 31,2 | 1,22 | 1:2,6 | 29,0 |
| O-9 | 35,9 | 1,19 | 1:2,5 | 29,6 |
| O-10 | 37,4 | 1,08 | 1:3,2 | 28,9 |
| O-11 | 27,6 | 1,32 | 1:2,7 | 29,4 |
| O-12 | 21,1 | 1,40 | 1:2,7 | 27,9 |
| O-13 | 25,8 | 1,11 | 1:2,5 | 26,9 |
| O-14 | 19,7 | 2,03 | 1:2,8 | 26,8 |
| O-15 | 26,1 | 1,56 | 1:2,1 | 24,7 |
| O-16 | 22,6 | 1,34 | 1:1,8 | 31,4 |
| O-17 | 35,2 | 0,98 | 1:1,1 | 34,3 |
| O-18 | 20,3 | 2,56 | 1:2,3 | 28,1 |
| O-19 | 15,9 | 1,35 | 1:2,6 | 28,2 |
| O-20 | 30,5 | 0,66 | 1:2,7 | 27,2 |
| O-21 | 27,0 | 2,35 | 1:3,0 | 26,7 |
| O-22 | 20,6 | 2,31 | 1:3,1 | 29,6 |

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Трибологические свойства полученных антифрикционных присадок на основе поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена исследовали

для их композиций в турбинном масле Т46 с использованием вибротрибометра SRV (фирма Optimol, Германия). Условия испытания: пара трения шар-плоскость; амплитуда колебания 1 мм, частота 50 Гц; осевая нагрузка изменяется от 20 до 600 Н ступенчато, по 1 мин каждая площадка, с шагом 50 Н. Измеряется величина коэффициента трения, испытание считается законченным, если величина коэффициента трения превысит 0,22, или если происходит задира (автоматическая остановка). Композиции масла готовили смешением Т46 с 5% вес. образцов О-1 – О-22. В качестве образца для сравнения используют поверхностно-модифицированные наночастицы трисульфида молибдена, полученные в соответствии с [7] (образец [MoS_x]), а также дитиокарбамат молибдена формулы III.



III

Ниже приведены данные трибологических испытаний для некоторых образцов.

| Образец № | Количество Мо в масле, частей на миллион | Минимальный коэффициент трения | Критическая нагрузка, Н |
|-----------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| О-1 | 670 | 0,065 | Нет |
| О-2 | 625 | 0,065 | Нет |
| О-4 | 690 | 0,065 | Нет |
| О-19 | 675 | 0,066 | 600 |
| О-21 | 1175 | 0,060 | Нет |
| образец [MoS _x] | 650 | 0,065 | 600 |
| Дитиокарбамат Мо III | 1000 | 0,067 | 550 |

Таким образом, предложенный способ позволяет получать антифрикционную присадку на основе поверхностно-модифицированных наночастиц трисульфида молибдена, образующую прозрачные, стабильные дисперсии в углеводородах и нефтяных маслах, а также эффективно снижающие коэффициент трения между металлическими поверхностями и повышающие критическую нагрузку. растворителей в вакууме. Весь процесс получения можно проводить в одном сосуде без промежуточных стадий выделения и/или очистки, без вовлечения больших количеств органических растворителей.

Источники информации, принятые во внимание:

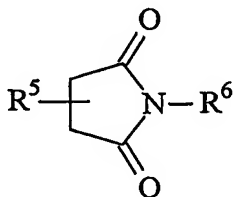
1. Пат. США N 4,400,282 (23.08.1983)
2. Пат. США N 4,474,673 (02.10.1984)
3. Пат. США N 4,765,918 (23.08.1988)
- 5 4. Пат. США N 6,117,826 (12.09.2000)
5. Пат. США N 6,245,725 (12.06. 2001)
6. Пат. Великобритании N 2 359 092 (15.08.2001)
7. Заявка на патент США WO 01/94504 A2 (13.12.2001)

Таблица 1

| Пример № | Соль тиомолибденовой кислоты (количество, г)/растворитель | Соль четвертичного аммониевого основания (количество, г) | Неорганический сульфид (количество, г) | Производное сукцинимид (количество, г) | Температура синтеза | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|--------------|
| | | | | | Стадия 1, °C | Стадия 2, °C |
| 1 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/нет | Адоген® 464 (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 2 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | Аликват® 336 (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 3 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | ЦТАБ (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 4 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | ЦТАБ:Адоген 1:1 (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 5 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 180 |
| 6 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 210 |
| 7 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,24)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 8 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.2 (4,2) | 60 | 200 |
| 9 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.3 (4,2) | 60 | 200 |
| 10 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/этанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 11 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/пропанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 12 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/изопропанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 13 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/н-бутанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 14 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/изобутанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 15 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/втор-бутанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 16 | (NH ₄) ₂ MoOS ₃ (0,12)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 17 | (NH ₄) ₂ MoO ₂ S ₂ (0,15)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 18 | (NH ₄) ₂ MoO ₃ S (0,21)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 19 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (0,0095)/бензол | Адоген (0,03) | Na ₂ S (0,0119) | П.1 (0,04) | 60 | 200 |
| 20 | (NH ₄) ₂ MoS ₄ (0,12)/метанол | Адоген (3,0) | Нет | П.1 (4,2) | 60 | 200 |
| 21 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (0,0095)/бензол | Адоген (0,03) | Тиомочевина (0,01) | П.1 (0,04) | 60 | 200 |
| 22 | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ (0,0095)/бензол | Адоген (0,03) | Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O (0,01) | П.1 (0,04) | 60 | 200 |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

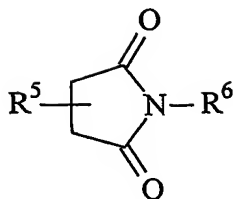
1. Способ получения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наноразмерных частиц трисульфида молибдена и его производных отличающийся тем, что наночастицы трисульфида молибдена и его производных получают из солей тиомолибденовой кислоты общей формулы $M_2MoS_{4-x}O_x$, где $M = NH_4, Na$, $x = 0-3$ в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы $R^1R^2R^3R^4NX$, где R^1, R^2, R^3 и R^4 , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей C_1-C_{16} алкил, $X = Cl, Br$, а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы



где R^5 = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000, R^6 выбирают из группы, включающей H, $-C(=O)NH_2$, $-(CH_2CH_2NH)_nCH_3$, $n = 1-4$, причем процесс ведут путем термической обработки гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли тиомолибденовой кислоты и первого или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего добавления второго или первого модификатора соответственно.

2. Способ получения присадки к смазочным материалам на основе химически модифицированных наноразмерных частиц трисульфида молибдена и его производных отличающийся тем, что наночастицы сульфида молибдена и его производных получают из солей молибденовой кислоты формулы M_2MoO_4 , где $M = NH_4, Na$ и донора серы, в качестве которого используют неорганический сульфид или полисульфид общей формулы M'_2S_n , где $M' = NH_4, Na$, $n = 1-4$, или тиомочевину, в присутствии двух модификаторов, из которых в качестве первого используют тетраалкиламмонийные соли или смеси солей общей формулы $R^1R^2R^3R^4NX$, где R^1, R^2, R^3 и R^4 , одинаковые или разные, выбирают из группы, включающей C_1-C_{16} алкил, $X = Cl, Br$, а в качестве второго - производные сукцинимиды общей формулы

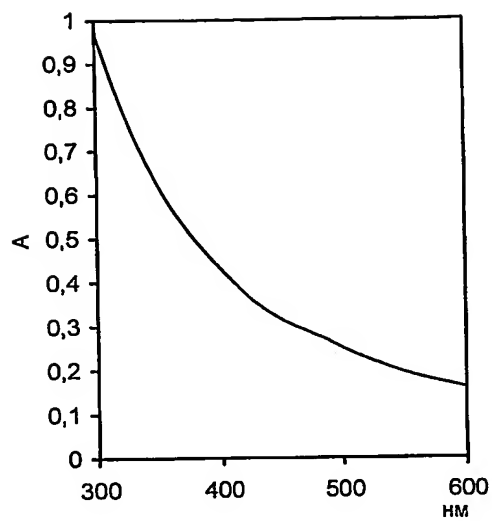
14



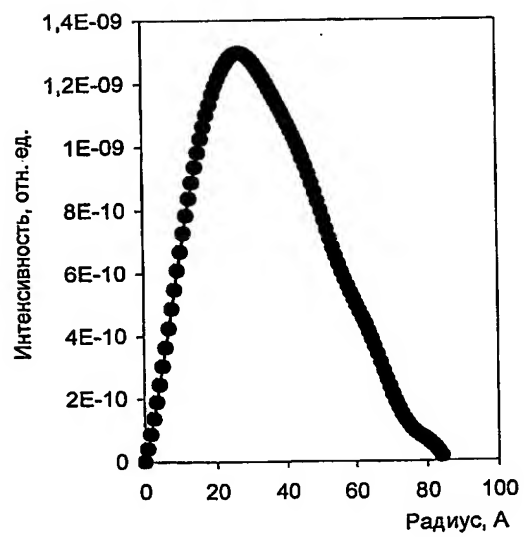
где R⁵ = нормальный или разветвленный алкил или олигоалкилен с молекулярной массой от 140 до примерно 1000, R⁶ выбирают из группы, включающей H, -C(=O)NH₂, -
5 (CH₂CH₂NH)_nCH₃, n = 1-4, причем процесс ведут путем термической обработки
гомогенизированной в полярном растворителе смеси соли молибденовой кислоты и
первого и/или второго модификатора, охлаждения полученной смеси и последующего
добавления второго и/или первого модификатора соответственно.

3. Способ по пункту 1 или 2, отличающийся тем, что термическую обработку
ведут при температуре 150-220°C в течение 1-2 часов.

10 4. Способ по пункту 1 или 2, отличающийся тем, в качестве растворителя
используют метанол, этанол, пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, втор-
бутанол, ацетон или бензол.



Фиг. 1



Фиг. 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2003/000440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10M 159/18, 177/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC MIHK-7:

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) MIHK-7:

C10M 159/18, 177/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | WO 2001/094504 A2 (CROMPTON CORPORATION) 13. 12. 2001, claims 13-26 | 1-4 |
| A | US 4283295 A (CHEVRON RESEARCH COMPANY) Aug. 11, 1981 | 1-4 |
| A | US 4343746 A (GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY) Aug. 10, 1982 | 1-4 |
| A | US 4324672 A (TEXACO, INC.) Apr. 13, 1982 | 1-4 |
| A | US 4263152 A (CHEVRON RESEARCH COMPANY) Apr. 21, 1981 | 1-4 |
| A | US 3223625 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) Dec. 14, 1965 | 1-4 |
| A | SU 1384612 A1 (P. G. SUSLOV et al) 30.03.1988 | 1-4 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 February 2004 (04.02.2004)

Date of mailing of the international search report

26 February 2004 (26.02.2004)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 2003/000440

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C10M 159/18, 177/00

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

C10M 159/18, 177/00

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

| Категория* | Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей | Относится к пункту № |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| A | WO 2001/094504 A2 (CROMPTON CORPORATION) 13. 12. 2001, формула п.п 13-26 | 1-4 |
| A | US 4283295 A (CHEVRON RESEARCH COMPANY) Aug. 11, 1981 | 1-4 |
| A | US 4343746 A (GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY) Aug. 10, 1982 | 1-4 |
| A | US 4324672 A (TEXACO, INC.) Apr. 13, 1982 | 1-4 |
| A | US 4263152 A (CHEVRON RESEARCH COMPANY) Apr. 21, 1981 | 1-4 |
| A | US 3223625 A (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) Dec. 14, 1965 | 1-4 |
| A | SU 1384612 A1 (П. Г. СУСЛОВ и др.) 30. 03. 1988 | 1-4 |

☐ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Особые категории ссылочных документов: | Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения |
| A документ, определяющий общий уровень техники | Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень |
| E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее | У документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории |
| O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. | & документ, являющийся патентом-аналогом |
| P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д. | |

Дата действительного завершения международного поиска: 04 февраля 2004 (04. 02. 2004)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 26 февраля 2004 (26. 02. 2004)

Наименование и адрес Международного поискового органа
Федеральный институт промышленной собственности

Уполномоченное лицо:

РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Л. Иванова

Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)